

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 7月15日

出願番号
Application Number: 特願2004-208914

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

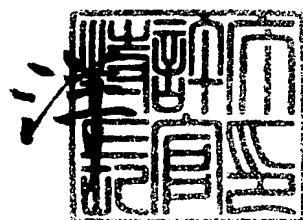
JP 2004-208914

出願人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

2005年 8月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【盲検印】

【整理番号】

【提出日】

【あて先】

【国際特許分類】

付印欄

04P00574

平成16年 7月15日

特許庁長官殿

H01B 1/00

H01B 1/22

C23C 18/31

【発明者】

【住所又は居所】

滋賀県甲賀郡水口町泉 1259 積水化学工業株式会社内

【氏名】

久保田 敬士

【特許出願人】

【識別番号】

000002174

【氏名又は名称】

積水化学工業株式会社

【代表者】

大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

005083

【納付金額】

16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

特許請求の範囲 1

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【請求項 1】

下地ニッケル被膜の表面に無電解金メッキにより金被膜が形成された導電性微粒子であって、

該導電性微粒子を、硝酸を用いて溶出試験を行ったときの、ニッケルの溶出量が30～100 $\mu\text{g}/\text{g}$ であることを特徴とする導電性微粒子。

【請求項 2】

下地ニッケル被膜の表面で酸化反応を起こし析出金属である金の表面では酸化反応を起こさない還元剤を下地ニッケル被膜の表面に存在させ、塩化金ナトリウムを還元させて金を析出させることを特徴とする請求項1記載の導電性微粒子の製造方法。

【請求項 3】

請求項1記載の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなることを特徴とする異方性導電材料。

【発明の名称】導電性微粒子、導電性微粒子の製造方法、及び異方性導電材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性微粒子、導電性微粒子の製造方法、及び異方性導電材料に関し、詳しくは、金被膜の細孔が少なく優れた導電性を有する導電性微粒子、該導電性微粒子の製造方法、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、導電性微粒子として金、銀、ニッケル等の金属粒子が用いられてきたが、比重が大きく、形状が一定でないため、バインダー樹脂中に均一に分散しないことがあり、異方性導電材料の導電性にムラを生じさせる原因となっていた。

これに対して、芯材粒子として樹脂粒子、ガラスビーズ等の非導電性粒子の表面に無電解メッキによりニッケル又はニッケルー金等の金属被膜を施した導電性微粒子が報告されている（例えば、特許文献1参照）。

特許文献1には、実質的に球状な樹脂粉末粒子を無電解メッキ法により金属被覆を形成した導電性無電解メッキ粉体が開示されている。

【0003】

一方、ニッケル被膜を有する導電性微粒子に金メッキを施す場合、従来、置換型無電解金メッキが行われていた。

しかしながら、置換型無電解金メッキは、下地ニッケルと金とのイオン化傾向の差を利用した析出方法であり、メッキ浴組成は比較的単純であり管理が容易であるが、反面、下地ニッケルが被覆された時点で反応が停止するため、析出膜厚は薄くなり且つ下地の溶解に起因する細孔（ピンホール）が多数存在するという問題があった。

【0004】

このため、置換型無電解金メッキでありながら厚付けが可能な高速置換型無電解金メッキ液（例えば、特許文献2参照）や、置換及び還元が同時に起こる無電解金メッキ液（例えば、特許文献3参照）が報告されている。

しかしながら、これらのメッキ液を用いた方法は、ニッケル等の汚染物質に非常に敏感でありメッキ浴の安定性にかけるという問題があった。

【0005】

また、通常、金メッキにはメッキ浴の安定性が優れることからシアン化金等を用いたシアン浴が用いられているが、シアン浴は強アルカリで用いられるため芯材粒子等への浸食が強いという問題や、環境に有害であるという問題があり、ノーシアン系の無電解金メッキが望まれていた。

【0006】

【特許文献1】特開平8-311655号公報

【特許文献2】特開平5-295558号公報

【特許文献3】特開平4-371583号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記現状に鑑み、金被膜の細孔が少なく優れた導電性を有する導電性微粒子、メッキ浴の安定性に優れノーシアン系である該導電性微粒子の製造方法、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために請求項1記載の発明は、下地ニッケル被膜の表面に無電解金メッキにより金被膜が形成された導電性微粒子であって、該導電性微粒子を、硝酸を用いて溶出試験を行ったときの、ニッケルの溶出量が30～100 $\mu\text{g}/\text{g}$ である導電性微粒

【0009】

また、請求項2記載の発明は、下地ニッケル被膜の表面で酸化反応を起こし析出金属である金の表面では酸化反応を起こさない還元剤を下地ニッケル被膜の表面に存在させ、塩化金ナトリウムを還元させて金を析出させる請求項1記載の導電性微粒子の製造方法を提供する。

【0010】

また、請求項3記載の発明は、請求項1記載の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなる異方性導電材料を提供する。

【0011】

以下、本発明の詳細を説明する。

本発明の導電性微粒子は、下地ニッケル被膜の表面に無電解金メッキにより金被膜が形成された導電性微粒子である。

【0012】

本発明の導電性微粒子は、ニッケル被膜を有しているものであり、芯材粒子の表面にニッケル被膜を形成することにより得ることができる。

上記芯材粒子の材質は、適度な弾性率、弾性変形性及び復元性を有するものであれば、有機系材料であっても無機系材料であってもよく特に限定されないが、樹脂粒子等の有機系材料であることが好ましい。

上記有機系材料としては、特に限定されず、例えば、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エボキシ樹脂、ジビニルベンゼン重合体；ジビニルベンゼンースチレン共重合体、ジビニルベンゼン（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のジビニルベンゼン系重合体；（メタ）アクリル酸エステル重合体等が挙げられる。上記（メタ）アクリル酸エステル重合体は、必要に応じて架橋型、非架橋型いずれを用いてもよく、これらを混合して用いてもよい。なかでも、ジビニルベンゼン系重合体、（メタ）アクリル酸エステル系重合体が好ましく用いられる。ここで、（メタ）アクリル酸エステルとはメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルを意味する。

上記無機系材料としては、例えば、金属、ガラス、セラミックス、金属酸化物、金属ケイ酸塩、金属炭化物、金属窒化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属リン酸塩、金属硫化物、金属酸塩、金属ハロゲン化物、炭素等が挙げられる。

これらの芯材粒子は、単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

【0013】

芯材粒子の表面にニッケル被膜を形成する方法としては、特に限定されず、例えば、無電解メッキ、電気メッキ、溶融メッキ、蒸着等の方法が挙げられる。芯材粒子が樹脂粒子等の非導電性である場合は、無電解メッキにより形成する方法が好適に用いられる。

【0014】

芯材粒子の表面にニッケル被膜が形成された粒子としては、通常の分散手法により水中に懸濁させることができるものであればその形状は特に限定されるものではなく、例えば、球状、纖維状、中空状、針状等の特定の形状を持った粒子でもよく、不定形状の粒子であってもよい。なかでも、良好な電気的接続を得るために芯材粒子の表面にニッケル被膜が形成された粒子は球状が好ましい。

【0015】

芯材粒子の表面にニッケル被膜が形成された粒子の粒径は、特に限定されるものではないが、1～100μmが好ましく、2～20μmがより好ましい。

【0016】

本発明の導電性微粒子は、上記ニッケル被膜を下地として、その表面に無電解金メッキにより金被膜が形成されたものであり、導電性微粒子を、硝酸を用いて溶出試験を行ったときの、ニッケルの溶出量が30～100μg/gであることが必要である。

【0017】

本発明の導電性微粒子を、硝酸を用いて溶出試験を行ったときの、ニッケルの溶出量が

UV-1UVμなどのものは、熱電界ノソトによるソルブセルに並置後に、下地ソル被覆の溶解に起因する細孔(ピンホール)が殆ど無い導電性微粒子を得ることができる。従って、金被膜の細孔が少ないため、優れた導電性を有する導電性微粒子となる。

[0 0 1 8]

本発明において、硝酸を用いた溶出試験は、金メッキが施された導電性微粒子を、1重量%の硝酸溶液に15分間浸漬し溶出したニッケル量を中和滴定により測定する方法により行うことができる。具体的には、例えば試料1gを1重量%の硝酸溶液に浸漬し、溶解したニッケルを中和滴定によりニッケル溶解量を調べることにより行うことができる。

[0 0 1 9]

ニッケル被膜の表面に無電解金メッキにより金被膜を形成する方法としては、ニッケルの溶出量が30～100 $\mu\text{g}/\text{g}$ となる方法であれば特に限定されないが、金被膜の細孔を少なくすることができるため、例えば、下地触媒型の還元型無電解金メッキによる方法が好適に用いられる。また、下地触媒型の還元型無電解金メッキによる方法に加えて、例えば、自己触媒型の還元型無電解金メッキによる方法、及び置換型無電解金メッキによる方法の少なくともいずれかの方法を併用してもよい。

$$[0 \ 0 \ 2 \ 0]$$

上記の、下地触媒型の還元型無電解金メッキによる方法は、下地ニッケル被膜の表面で酸化反応を起こし析出金属である金の表面では酸化反応を起こさない還元剤を下地ニッケル被膜の表面に存在させ、金塩を還元させて金を析出させることにより金被膜を形成する方法である。

【0021】

上記の、下地触媒型の還元型無電解金メッキによれば、置換型無電解金メッキのように、溶出した下地ニッケルイオンによりメッキ浴が汚染されることはなく、また、自己触媒型の還元型無電解金メッキのように、メッキ浴中に金が分解析出することなく、メッキ浴の安定性は良好となる。

[0022]

上記金塩としては、特に限定されず、例えば、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 等のシアン化金、 $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等の塩化金ナトリウム、亜硫酸金等のノーシアン系金塩等が挙げられる。

上記ノーシアン系金塩を用いることにより、ノーシアン系の無電解金メッキを行うことができ、シアン浴のように強アルカリで用いられることがないため芯材粒子等への浸食がなく、環境にも配慮したものとなる。上記ノーシアン系金塩のなかでも、塩化金ナトリウムが好ましい。

[0 0 2 3]

従って、本発明の導電性微粒子の製造方法は、下地ニッケル被膜の表面で酸化反応を起こし析出金属である金の表面では酸化反応を起こさない還元剤を下地ニッケル被膜の表面に存在させ、塗化金ナトリウムを還元させて金を析出させることが好ましい。

上記の、導電性微粒子の製造方法もまた、本発明の一つである。

[0024]

次に下地触媒型の還元型無電解金メッキの具体的な方法について説明する。

上記の、下地触媒型の還元型無電解金メッキによる方法は、下地であるニッケル被膜のニッケルを触媒として金ナシキ被膜を析出させる方法である。

下地を触媒としている金メッキ方法のため、一度金メッキが施された部位には金メッキが施されないということから非常に均一で一定の金メッキ膜厚を有する導電性微粒子を得ることができる。

100251

下地であるニッケル被膜としては、例えば、純ニッケル金属被膜だけでなく、ニッケル-リン合金被膜、ニッケル-ホウ素合金被膜等が挙げられる。

上記ニッケルーリン合金被膜のリン含有量としては、特に限定されないが、0.5~1.5重量%が好ましい。

よに、上記一ソノル一ホノ糸口並板状ソホノ糸口付里レシは、付に供述されないが、0.5~3重量%が好ましい。

【0026】

下地触媒型の還元型無電解金メッキ浴としては、例えば、塩化金塩を基本とするメッキ浴に錯化剤としてチオ硫酸塩、還元剤として亜硫酸塩、及び、緩衝剤としてリン酸水素アンモニウムが添加されたメッキ浴等が挙げられる。更に、上記メッキ浴にヒドロキシルアミンが添加されたメッキ浴はより均一な金析出が可能なことからより好適に用いられる。

上記チオ硫酸塩のなかでも、チオ硫酸アンモニウムが好ましい。また、上記亜硫酸塩のなかでも、亜硫酸アンモニウムが好ましい。

【0027】

上記メッキ浴中の塩化金塩の濃度は、0.01~0.1mol/lが好ましく、0.01~0.03mol/lがより好ましい。

上記メッキ浴中の錯化剤としてチオ硫酸塩の濃度は、0.08~0.8mol/lが好ましく、0.08~0.24mol/lがより好ましい。

上記メッキ浴中の還元剤として亜硫酸塩の濃度は、0.3~2.4mol/lが好ましく、0.3~1mol/lがより好ましい。

上記メッキ浴中の、金析出を安定させるヒドロキシルアミンの濃度は、0.1~0.3mol/lが好ましく、0.1~0.15mol/lがより好ましい。

【0028】

また、上記メッキ浴中の、pHを調整するためのpH調整剤としては、例えば、アルカリ性側に調整する場合は水酸化ナトリウム、アンモニア等が挙げられ、なかでも、水酸化ナトリウムが好ましく、酸性側に調整する場合は硫酸、塩酸等が挙げられ、なかでも、硫酸が好ましい。

上記メッキ浴のpHは、反応駆動力を高めるため高い方がよく、8~10が好ましい。

【0029】

更に、上記メッキ浴の浴温は、反応駆動力を高めるため高い方がよいが、高過ぎると浴分解が起こることがあるため、50~70℃が好ましい。

【0030】

また、上記メッキ浴は、水溶液中に粒子が均一に分散していないと反応による凝集が生じ易くなるため、粒子を均一に分散させ、凝集を生じさせないように超音波及び攪拌機の少なくともいずれかを用いて分散させることが好ましい。

【0031】

更に、上記のように物理的な方法で凝集を抑制するだけでなく、化学的に凝集を抑制するために、ポリエチレングリコール等の界面活性剤を併用することがより好ましい。

【0032】

本発明の異方性導電材料は、上述した本発明の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなるものである。

【0033】

上記異方性導電材料としては、本発明の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されていれば特に限定されるものではなく、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤、異方性導電フィルム、異方性導電シート等が挙げられる。

【0034】

本発明の異方性導電材料の作製方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して分散させ、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤等とする方法や、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して導電性組成物を作製した後、この導電性組成物を必要に応じて有機溶媒中に均一に溶解(分散)させるか、又は加熱溶融させて、離型紙や離型フィルム等の離型材の離型処理面に所定のフィルム厚さとなるように塗工し、必要に応じて乾燥や冷却等を行って、例えば、異方性導電フィルム、異方性導電シート等とする方法等が挙げられ、作製しようとする異方性導電

竹村の性向に対する心配は、過度の付加でこれがよい。また、本発明の導電性微粒子と、混合することなく、別々に用いて異方性導電材料としてもよい。

【0035】

上記絶縁性の樹脂バインダーの樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂等のビニル系樹脂；ポリオレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド系樹脂等の熱可塑性樹脂；エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂及びこれらの硬化剤からなる硬化性樹脂；スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、これらの水素添加物等の熱可塑性ブロック共重合体；スチレン-ブタジエン共重合ゴム、クロロブレンゴム、アクリロニトリル-スチレンブロック共重合ゴム等のエラストマー類（ゴム類）等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、上記硬化性樹脂は、常温硬化型、熱硬化型、光硬化型、湿気硬化型等のいずれの硬化形態であってもよい。

【0036】

本発明の異方性導電材料には、絶縁性の樹脂バインダー、及び、本発明の導電性微粒子に加えるに、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、例えば、増量剤、軟化剤（可塑剤）、粘接着性向上剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、難燃剤、有機溶媒等の各種添加剤の1種又は2種以上が併用されてもよい。

【発明の効果】

【0037】

本発明の導電性微粒子は、上述の構成よりなるので、金被膜の細孔が少なく優れた導電性を有するものを得ることが可能となった。また、本発明の導電性微粒子の製造方法は、金被膜の細孔が少なく優れた導電性を有する導電性微粒子を、メッキ浴の安定性に優れノーシアン系で得ることが可能となった。更に、本発明の導電性微粒子を用いた異方性導電材料は、優れた導電性を有するものとなった。

【実施例】

【0038】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0039】

（実施例1）

粒径4μmのジビニルベンゼン系重合体樹脂粒子（積水化学工業社製）を、イオン吸着剤の10重量%溶液で5分間処理し、その後、硫酸バラジウム0.01重量%水溶液で5分間処理し、更にジメチルアミンボランを加えて還元処理を施し、濾過、洗浄し、ニッケルメッキ液に浸して反応させることにより、ニッケルメッキが施された微粒子を得た。

【0040】

次に、塩化金ナトリウム10gとイオン交換水1000mlとを含む溶液を調整し、得られたニッケルメッキが施された微粒子10gを混合して水性懸濁液を調整した。

得られた水性懸濁液に、チオ硫酸アンモニウム30g、亜硫酸アンモニウム80g、及び、リン酸水素アンモニウム40gを投入しメッキ液を調整した。

得られたメッキ液にヒドロキシルアミン10gを投入後、アンモニアを用いpHを10に合わせ、浴温を60℃にし、15～20分程度反応させることにより金被覆が形成された導電性微粒子を得た。

【0041】

得られた導電性微粒子を1重量%の硝酸溶液に15分間浸漬し、溶出したニッケル量を中和滴定により測定して、硝酸を用いた溶出試験を行った結果、ニッケルの溶出量は52μg/gであった。

実施例1と同様にして、ニッケルメッキが施された微粒子を得た。

次に、シアン化金カリウム7gとイオン交換水1000mlとを含む溶液を調整し、得られたニッケルメッキが施された微粒子10gを混合して水性懸濁液を調整した。

得られた水性懸濁液に、EDTA・4Na30g、及び、クエン酸一水和物20gを投入しメッキ液を調製した。

得られたメッキ液を、アンモニアでpHを5.5に合わせ、浴温を70°Cにし、20~30分程度反応させることにより、置換金メッキで金被覆が形成された導電性微粒子を得た。

【0043】

得られた導電性微粒子を、実施例1と同様にして、硝酸を用いた溶出試験を行った結果、ニッケルの溶出量は213μg/gであった。

【0044】

(実施例2)

樹脂バインダーの樹脂としてエボキシ樹脂（油化シェルエボキシ社製、「エピコート828」）100重量部、トリスジメチルアミノエチルフェノール2重量部、及びトルエン100重量部に、実施例1で得られた導電性微粒子を添加し、遊星式攪拌機を用いて充分に混合した後、離型フィルム上に乾燥後の厚さが7μmとなるように塗布し、トルエンを蒸発させて導電性微粒子を含有する接着フィルムを得た。なお、導電性微粒子の配合量は、フィルム中の含有量が5万個/cm²とした。

その後、導電性微粒子を含有する接着フィルムを、導電性微粒子を含有させずに得た接着フィルムと常温で貼り合わせ厚さ17μmで2層構造の異方性導電フィルムを得た。

【0045】

(比較例2)

比較例1で得られた導電性微粒子を添加したこと以外は実施例2と同様にして異方性導電フィルムを得た。

【0046】

(異方性導電材料の導電性評価)

得られた異方性導電フィルムを5×5mmの大きさに切断した。また、一方に抵抗測定用の引き回し線を持つ、幅200μm、長さ1mm、高さ0.2μm、L/S20μmのアルミニウム電極が形成されたガラス基板を2枚用意した。異方性導電フィルムを一方のガラス基板のほぼ中央に貼り付けた後、他方のガラス基板を異方性導電フィルムが貼り付けられたガラス基板の電極パターンと重なるように位置あわせをして貼り合わせた。

2枚のガラス基板を、圧力10N、温度180°Cの条件で熱圧着した後、電極間の抵抗値を測定した。実施例2、比較例2で得られた異方性導電フィルムについてそれぞれ測定した。

また、作製した試験片に対してPCT試験(80°C、95%RHの高温高湿環境下で1000時間保持)を行った後、電極間の抵抗値を測定した。

評価結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

	電極間の抵抗値(Ω) (通常)	電極間の抵抗値(Ω) (PCT試験後) (80°C, 95%RH, 1000Hr後)	評価
実施例2	2.7	6.2	○
比較例2	12.3	32.1	×

表1より、実施例1で得られた導電性微粒子を用いた実施例2の異方性導電フィルムは、比較例1で得られた導電性微粒子を用いた比較例2の異方性導電フィルムに比べ、接続抵抗値が低い。また、PCT試験後の、抵抗値の上昇の度合いは、実施例2のほうが比較例2に比べて低い。低い抵抗値の要因は、金メッキ被膜の細孔が少ないためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明によれば、金被膜の細孔が少なく優れた導電性を有する導電性微粒子、メッキ浴の安定性に優れノーシアン系である該導電性微粒子の製造方法、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供できる。

【要約】

【課題】金被膜の細孔が少なく優れた導電性を有する導電性微粒子、メッキ浴の安定性に優れノーシアン系である該導電性微粒子の製造方法、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供する。

【解決手段】下地ニッケル被膜の表面に無電解金メッキにより金被膜が形成された導電性微粒子であって、該導電性微粒子を、硝酸を用いて溶出試験を行ったときの、ニッケルの溶出量が30～100 $\mu\text{g}/\text{g}$ である導電性微粒子、下地ニッケル被膜の表面で酸化反応を起こし析出金属である金の表面では酸化反応を起こさない還元剤を下地ニッケル被膜の表面に存在させ、塩化金ナトリウムを還元させて金を析出させる該導電性微粒子の製造方法、該導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなる異方性導電材料。

【選択図】なし

000002174

19900829

新規登録

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
積水化学工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/013090

International filing date: 14 July 2005 (14.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-208914
Filing date: 15 July 2004 (15.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 September 2005 (15.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse